

10516732

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年12月31日 (31.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/001095 A1

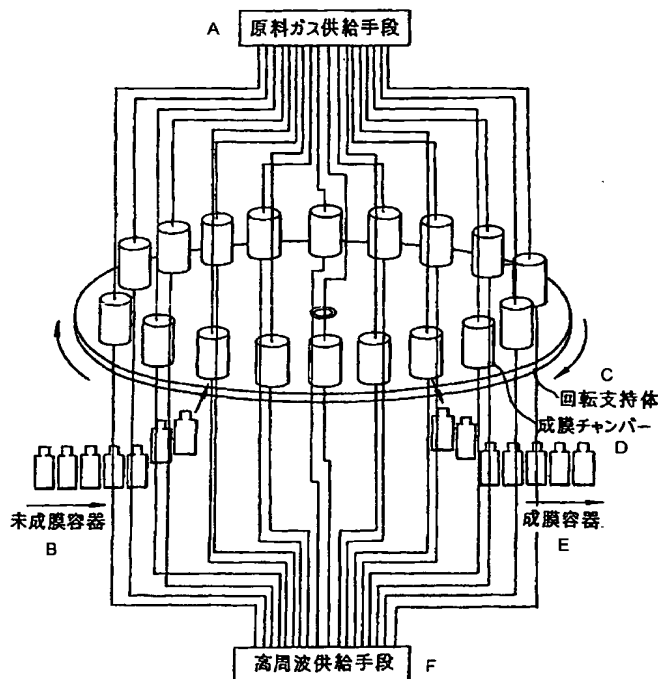
- (51) 国際特許分類: C23C 16/26, B65D 23/02
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/007797
(22) 国際出願日: 2003年6月19日 (19.06.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2002-183309 2002年6月24日 (24.06.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱商事プラスチック株式会社 (MITSUBISHI SHOJI PLASTICS CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-8535 東京都品川区西五反田一丁目27番2号五反田富士ビル Tokyo (JP). 株式会社ユーテック (YOUTEC CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒270-0156 千葉県流山市大字西平井956番地の1 Chiba (JP).

- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 浜 研一 (HAMA, Kenichi) [JP/JP]; 〒141-8535 東京都品川区西五反田一丁目27番2号五反田富士ビル 三菱商事プラスチック株式会社内 Tokyo (JP). 鹿毛 剛 (KAGE, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒141-8535 東京都品川区西五反田一丁目27番2号五反田富士ビル 三菱商事プラスチック株式会社内 Tokyo (JP). 小林 巧 (KOBAYASHI, Takumi) [JP/JP]; 〒270-0156 千葉県流山市大字西平井956番地の1 株式会社ユーテック内 Chiba (JP). 川邊 丈晴 (KAWABE, Takeharu) [JP/JP]; 〒270-0156 千葉県流山市大字西平井956番地の1 株式会社ユーテック内 Chiba (JP).
(74) 代理人: 今下 勝博, 外 (IMASHITA, Katsuhiko et al.); 〒105-0021 東京都港区東新橋一丁目3番9号 楠本第6ビル8階 アイル知財事務所 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: ROTARY TYPE MASS-PRODUCING CVD FILM FORMING DEVICE AND METHOD OF FORMING CVD FILM ON SURFACE IN PLASTIC CONTAINER

(54) 発明の名称: ロータリー型量産用CVD成膜装置及びプラスチック容器内表面へのCVD膜成膜方法



A...MATERIAL GAS SUPPLY MEANS
B...FILM-NOT-FORMED CONTAINER
C...ROTARY SUPPORT
D...FILM-FORMING CHAMBER
E...FILM-FORMED CONTAINER
F...HIGH-FREQUENCY WAVE SUPPLY MEANS

(57) Abstract: A rotary type, mass-producing CVD film forming device having high-frequency power supplies and matching boxes fewer than film-forming chambers. The device is characterized by comprising a plurality of column-shaped film-forming chambers each storing a plastic container and provided circularly on a rotary support at equal intervals, a material gas introducing means for introducing a material gas into a container stored in each film-forming chamber via a material gas supply pipe doubling as an internal electrode, and a high-frequency wave supply means for supplying high-frequency wave to an external electrode doubling as part of each film-forming chamber.

(57) 要約: 本発明の目的は、高周波電源及びマッチングボックスの数を成膜チャンバーの数よりも少なくしたロータリー型量産用CVD成膜装置を提供することである。本装置は、1本の柱状体形状で複数のプラスチック容器を1本毎に収容する成膜チャンバーを設け、成膜チャンバーをサークル状に均等間隔で回転支持体に配設し、内部電極を兼ねた原料ガス供給管を介して各成膜チャンバーに収容した容器の内部にプラズマ化させる原料ガスを導入する原料ガス導入手段を設け、各成膜チャンバーの一部を兼ねる外部電極に高周波を供給する高周波供給手段を設けたことを特徴とする。

WO 2004/001095 A1

Best Available Copy



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ロータリー型量産用 C V D 成膜装置及びプラスチック容器内表面への C V D 膜成膜方法

5 技術分野

本発明は、C V D (Chemical Vapor Deposition、化学気相成長)法により、プラスチック容器の内表面に C V D 膜をコーティングする C V D 成膜装置において、ロータリー方式による連続製造成膜装置、特に量産用 C V D 成膜装置に関し、さらにその成膜方法に及ぶ。

10

背景技術

炭酸飲料や高果汁飲料容器等の容器として、ガスバリア性等の向上の目的でプラスチック容器の内表面に D L C (ダイヤモンドライクカーボン) 膜を蒸着するために、C V D 法、特にプラズマ C V D 法を用いた蒸着装置が、例えば特開平 8 - 5 3 1 1 7 号公報に開示されている。また、特開平 1 0 - 2 5 8 8 2 5 号公報には、D L C 膜コーティングプラスチック容器の量産用製造装置及びその製造方法が開示されている。

特開平 1 0 - 2 5 8 8 2 5 号公報には、複数のチャンバーを同一サークル上に等間隔で配置し、相隣合うチャンバーの外部電極を導線で接続し、さらに各外部電極がサークルの中心から伸びる直線状の導線によって高周波電源に接続された装置が開示されている。この装置により、複数の容器に同時成膜が行なわれる。

しかし、上記装置は D L C 膜コーティングプラスチック容器の量産用製造装置の一形態を提案するものの、下記の点について課題が残る。すなわち、複数の容器に対して完全に同時成膜を行なうため、①高出力の高周波電源が必要となる、②非常に大きな排気速度が要求される、③容器の装着及び取出をそれぞれ一斉に行なう必要がありタイムロスが大きくなるため、1 サイクルにかかる時間のうち成

膜時間に費やすことができる時間が短い、④製造サイクルを繰り返して量産する場合に、容器の装着及び取出をどのように行なうか提案されていない。仮に容器の装着時及び取出時にサークルを回転させ、成膜時にサークルを止める場合にはサークルを慣性に逆らって
5 制御する必要があるため、動力的負担が大きい。一方、サークルを静止させる場合には、容器の供給及びコーティング済み容器の搬出のためのコンベア等が必要であり、装置が大型化する。

発明の開示

10 本発明者らは、容器の内表面にCVD膜を成膜する量産装置を開発するにあたり、装置を小型化し且つ量産効率を高めるために、全ての成膜チャンバーにおいて同時に成膜するのではなく、成膜チャンバーを回転支持体にサークル状に複数配置し、この回転支持体を一定速度で回転させ、回転支持体（ターンテーブル）が一回転して
15 いる間にそれぞれの成膜チャンバーの製造サイクルを制御することが好ましいとの結論に達した。

製造サイクルとは、（１）プラスチック容器の容器装着工程、（２）容器内部の成膜前ガス調整工程、（３）原料ガスのプラズマ化によるCVD膜成膜工程、（４）容器内部の成膜後ガス調整並びに（５）コーティング済み容器の取出工程、を含むサイクルである。
20

本発明では、サークル上に配置された成膜チャンバーが、回転支持体が１回転する間に、一製造サイクルを行なうCVD成膜装置をロータリー型と分類し、１本立て装置や特開平１０－２５８８２５号公報のバッチ方式装置と区別する。

25 上記のロータリー型量産用CVD成膜装置を採用する場合には、各成膜チャンバーにそれぞれマッチングボックスや高周波電源を設置することも考えられるが、使用部品が多いために十分に小型化することができない。例えば、マッチングボックスは最も小型のものでも200mm×200mm×150mm程度の大きさがあるので成膜ユニットが大変大きな

ものになり、装置のコンパクト化の障害になる。これと共に、マッチングボックスは大変高価なものであるので、装置コストが増大する。高周波電源についても、マッチングボックスと同様のことが当てはまる。

- 5 ロータリー型量産用CVD成膜装置は、プラスチック容器の製造工場で設置されることも考えられる為、新規追加となるこの装置は、十分に小型化であり且つコストパフォーマンスに優れた装置でなければならない。

- 10 装置を小型化且つ安価にする必要があるので、これを解決するために配置する高周波電源及びマッチングボックスの数を成膜チャンパーの数よりも少なくすることが考えられる。

- 15 配置する高周波電源及びマッチングボックスの数を成膜チャンパーの数よりも少なくするために、特開平10-258825号公報に開示された技術を用いることも考えられる。しかし、前記公報のように均等間隔で配置した外部電極同士を導線で結ぶだけでは、導線のたるみや導線の接続位置によって微妙に高周波の配分がずれる。特に高周波は導体の表面を伝達するので、導線で結ばれた外部電極同士が作る複雑な表面形状によって、高周波の配分のずれが顕著となる。したがって、一定速度で回転支持体が回転し、回転角度に応じて次々と成膜を行なうタイプのロータリー型装置には、同時成膜が原則である同公報の技術は適用できず、しかも複数のプラスチック容器の全数にわたって均一なDLC膜を付けることは難しい。
- 20

- 25 また高周波電源のみを減らすためにプラスチック容器を収容する各々の外部電極に対してマッチングボックスを設置すると、マッチングボックスによるマッチング時間が互いに微妙に異なるため、マッチング時間を互いに正確に一致させることができない。具体的には、各々のマッチングボックスにおいてインピーダンス整合させるのに互いに0.1~1秒程度のずれが生じることがある。そして、プラスチック容器の内面に成膜するDLC膜の膜厚は30nm程度と薄く成膜時間

は3秒程度で充分なため、比較的精度良く膜厚を制御する必要がある。このため、0.1～1秒程度のマッチング時間のズレがDLC膜の膜厚のバラツキ、特にプラスチック容器間の膜厚バラツキに大きく影響することになる。従って、DLC膜の品質にバラツキが生じることになる。

- 5 高周波電源1つに付き1つのマッチングボックスを接続し、さらにマッチングボックス1つに付き複数の外部電極に接続するとより、バラツキが上記の形態の場合よりもさらに大きくなる。

したがって、ロータリー型量産用CVD成膜装置において、配置する高周波電源及びマッチングボックスの数を成膜チャンバーの数
10 よりも少なくすることは極めて困難であった。

本発明は上記のような事情を考慮してなされたものであり、その目的は、所定数のプラスチック容器を一つの外部電極に収容し、高周波を供給したときにこれらのプラスチック容器の壁面に均一な自己バイ
15 アス電圧を発生させることができる新たな外部電極構造を提案して、高周波電源及びマッチングボックスの数を成膜チャンバーの数よりも少なくした小型化可能なロータリー型量産用CVD成膜装置を提供することである。本発明者らは新たな構造の外部電極を「複数一体型外部電極」と称することとする。複数一体型外部電極は、
20 膜厚バラツキの低減化、構成部品の少量化及び簡素な構造によるコンパクト化が可能であり、さらにメンテナンスの容易化及び装置コストの低減化を実現するものである。

さらに、装置をロータリー型とすることで、(1)小型であり、(2)全ての成膜チャンバーを同時に真空引きするほどの大きな排気速度
25 を不要とする、(3)回転支持体の回転慣性に逆らった制御をせず、無駄な動力をかけない、(4)一製造サイクル時間に対してCVD成膜時間を長時間とる、(5)成膜工程以外の時間を短縮し、量産効率を向上させる、(6)全ての成膜チャンバーで同時成膜させる成膜装置と比較して高周波電源の必要出力を小さくする、ことを実現する

ことを目的とする。

このとき本発明は、外部電極の中心軸を中心点とする同一円周上に収容空間を均等間隔で並設することで、複数一体型外部電極に収容した複数のプラスチック容器に同時成膜する際に、どの容器においてもより均一なプラズマを発生させることを目的とする。

さらに本発明は、複数一体型外部電極の具体的な実施形態として、ロータリー型CVD膜成膜装置と特に相性の良い形態をいくつか提案することを目的とする。ロータリー型CVD膜成膜装置は、ロータリー型にするための回転支持体に成膜チャンバーを複数配置するが、例えば飲料充填機のように回転支持体の回転軸を中心とする同一円周方向に1列に容器を配置する必要は必ずしもない。複数一体型外部電極は、外部電極の収容空間の配置を一定制約のもとで適宜変更可能であるため、高周波電源数とマッチングボックスの数を減らす目的の他、収容空間の前記円周方向の列数を増やすことが可能である。例えば、1列から2列にすれば、装置がわずかに大型化するだけで回転支持体の回転に応じて完全に同タイミングで成膜を進める成膜チャンバーを2つ確保して、単位時間あたりの生産性を2倍にすることを目的とする。さらに3列にすることで同様に生産性を3倍にすることを目的とする。しかし、列数を増やすことは生産性の増大に直結するものの回転支持体上に配置される成膜チャンバー内にプラスチック容器を装着する機構が極めて複雑化し且つコーティング済みプラスチック容器を取り出す機構も同様に複雑化することとなる。本発明では、ロータリー型装置において、生産性の向上並びに容器装着機構と容器取出機構の複雑化防止を両立すべく、特に好ましい容器の収容空間の配置を提案するものである。

本発明では、特に1個の外部電極につき2個の収容空間を設ける場合、1個の外部電極につき3個の収容空間を設ける場合、1個の外部電極につき4個の収容空間を設ける場合について具体的な収容空間の配置形態を提案することを目的とする。

さらに本発明は、本発明のロータリー型装置において、回転支持体を1回転させる間に全ての成膜工程を完了することで、容器供給ライン、本装置及びコーティング済容器搬出ラインとの連携をスムーズに行なうことを目的とする。さらに、回転支持体の回転速度を一定化して動力を省力化することを目的とする。

また本発明は、原料ガスとして、炭化水素系ガス若しくはSi含有炭化水素系ガスを使用することで、CVD膜として特にDL膜を成膜するロータリー型量産用CVD成膜装置及びCVD膜成膜方法を提供することを目的とする。

上記課題を解決すべく本発明者らの発明に係るロータリー型量産用CVD成膜装置は、外部電極を兼ねた1本の柱状体にプラスチック容器を1本毎に收容する收容空間を複数個設け且つ前記各收容空間の中心軸と前記外部電極の中心軸とが平行で前記外部電極の中心軸を中心点とする同一円周上に前記收容空間を並設し、前記各收容空間に装着したプラスチック容器の内部に口部から挿脱自在に配置可能な内部電極を設け、該内部電極を前記プラスチック容器内に挿入した時に内部電極と外部電極とを絶縁状態とする絶縁部材を設け、さらに前記收容空間を減圧にするために塞ぐ蓋を設けてなる成膜チャンバーを設け、該成膜チャンバーをサークル状に均等間隔で複数個回転支持体に配設し、前記各成膜チャンバーに收容したプラスチック容器の内部にプラズマ化させる原料ガスを導入する原料ガス導入手段を設け、前記各成膜チャンバーの外部電極に高周波を供給する高周波供給手段を設けて前記プラスチック容器の内表面にCVD膜を成膜することを特徴とする。

請求項1記載のロータリー型量産用CVD成膜装置では、前記外部電極の中心軸を中心点とする同一円周上に前記收容空間を均等間隔で並設することが好ましい。

請求項1又は2記載のロータリー型量産用CVD成膜装置では、1個の外部電極につき2個の收容空間を設け、且つ該收容空間が前

記回転支持体の回転軸を中心点とする同一円周上に配置するように前記成膜チャンバーを前記回転支持体に均等間隔で配設することが好ましい。

請求項 1 又は 2 記載のロータリー型量産用 C V D 成膜装置では、
5 1 個の外部電極につき 2 個の収容空間を設け、前記成膜チャンバーを前記回転支持体に配設したときに、一方の収容空間を前記各成膜チャンバーが形成するサークルの外側に配置し他方の収容空間を前記サークルの内側に配置して、前記外部電極の収容空間を前記サークルの円周方向に 2 列に配列させることが好ましい。

10 請求項 1 又は 2 記載のロータリー型量産用 C V D 成膜装置では、1 個の外部電極につき 3 個の収容空間を設け、前記成膜チャンバーを前記回転支持体に配設したときに、2 個の収容空間を成膜チャンバーが形成するサークルの外側に配置し、残り 1 個の収容空間を前記サークルの内側に配置し且つ該成膜チャンバーの隣に配設された
15 成膜チャンバーの 2 個の収容空間は前記サークルの内側に配置し、残り 1 個の収容空間を前記サークルの外側に配置する関係を形成して、前記外部電極の収容空間を前記サークルの円周方向に 2 列に配列させることが好ましい。

請求項 1 又は 2 記載のロータリー型量産用 C V D 成膜装置では、
20 1 個の外部電極につき 4 個の収容空間を設け、前記成膜チャンバーを前記回転支持体に配設したときに、2 個の収容空間を成膜チャンバーが形成するサークルの外側に配置し、残り 2 個の収容空間を前記サークルの内側に配置して、前記外部電極の収容空間を前記サークルの円周方向に 2 列に配列させることが好ましい。

25 請求項 4 又は 6 記載のロータリー型量産用 C V D 成膜装置では、前記収容空間は、前記成膜チャンバーを前記回転支持体に配設したときに、前記サークルの円周方向に 2 列且つ前記サークルを挟んで相隣り合うように配列するか、或いは前記円周方向に 2 列且つ前記サークルを挟んで相互にずれて配列することがより好ましい。

また本発明に係るプラスチック容器内表面へのCVD膜成膜方法は、請求項1乃至7記載の回転支持体を一定速度で1回転させる間に、プラスチック容器を前記収容空間に収容して前記成膜チャンバー内に装着する容器装着工程、前記プラスチック容器内部を原料ガスで置換し、所定の成膜圧力に調整する成膜前ガス調整工程、前記原料ガスをプラズマ化して前記プラスチック容器の内表面にCVD膜を成膜するCVD膜成膜工程、コーティング済みのプラスチック容器内を大気開放する成膜後ガス調整工程、並びに前記コーティング済み容器を前記成膜チャンバーから取り出す容器取出工程を行なうことを特徴とする。

請求項1乃至7記載のロータリー型量産用CVD成膜装置及び請求項8記載のプラスチック容器内表面へのCVD膜成膜方法では、前記原料ガスとして、炭化水素系ガス若しくはSi含有炭化水素系ガスを使用し、前記CVD膜としてDLC膜を成膜することが好ましい。

本発明により、回転支持体が1回転する間に、成膜チャンバーが一製造サイクルを行なうタイプの装置であって小型、安価且つ量産効率の高いCVD成膜装置、特に容器の内表面にCVD膜を成膜するロータリー型量産装置を提供することができた。本発明では、ロータリー型装置において、生産性の向上並びに容器装着機構と容器取出機構の複雑化防止を両立したものである。この装置は、全ての成膜チャンバーを同時に真空引きするほどの大きな排気速度を必要としない、回転支持体の回転慣性に逆らった制御をしないため、無駄な動力を必要としない、一製造サイクル時間に対してCVD成膜時間を長時間とることができる、成膜工程外時間を短縮でき量産効率が高い、成膜チャンバーの個数に対して高周波電源及びマッチングボックスの個数を少なくできる、全ての成膜チャンバーで同時成膜させる成膜装置と比較して高周波電源の必要とされる出力を小さくできる、をも同時に実現している。

さらに本発明は、本発明のロータリー型装置において、回転支持体を1回転させる間に全ての成膜工程を完了することで、容器供給ライン、本装置及びコーティング済容器搬出ラインとの連携をスムーズに行なうことができる。

- 5 また本発明は、原料ガスとして、炭化水素系ガス若しくはSi含有炭化水素系ガスを使用することで、CVD膜として特にDLC膜を成膜するロータリー型量産用CVD成膜装置及びCVD膜成膜方法を提供することができた。

10 図面の簡単な説明

図1は、本発明のロータリー型量産用CVD成膜装置の一形態を示す模式図である。

図2は、本発明のロータリー型量産用CVD成膜装置において成膜チャンバーの基本構成の一形態を示す模式図である。

- 15 図3は、本発明において4本のプラスチック容器を同時にDLC膜コーティング可能な1本の柱状体からなる複数一体型外部電極の一形態を示す模式図であり、(a)は下部外部電極と上部外部電極が密封した状態、(b)は下部外部電極と上部外部電極が開放した状態を示す。図4は、複数一体型外部電極のB-B'横断面図である。

- 20 図5は、柱状体の形態の具体例を示す図である。

図6は、1個の外部電極につき2つの収容空間を設けた場合の収容空間の配置を示す概念図であって、(a)はサークル上に収容空間を配置した場合、(b)はサークルを挟んで収容空間を隣り合うように配置した場合、(c)(d)はサークルを挟んで収容空間を相互にずらした場合
25 を示す。

図7は、1個の外部電極につき3つの収容空間を設けた場合の収容空間の配置を示す概念図である。

図8は、1個の外部電極につき4つの収容空間を設けた場合の収容空間の配置を示す概念図であって、(a)は2個の収容空間40x,40yを

成膜チャンバーが形成するサークル s の外側に配置し、残り 2 個の収容空間 40a,40b をサークル s の内側に配置して、外部電極 3 の収容空間 40 をサークル s の円周方向に 2 列に配列させた場合であり、(b)は、円周方向に 2 列且つサークル s を挟んで相互にずれて配列させた場合、(c)は(b)よりもさらにずらした場合を示す。

図 9 は、本発明のロータリー型量産用 C V D 成膜装置において高周波供給手段を含む基本構成の一形態を示す概念図である。

図 10 は、分配回路図の一形態を示す図であり、パラレル型とカスケード型を示したものである。

10 図 11 は、製造サイクルの進め方の一形態を示す図である。

図 12 は、製造サイクルの進め方の第 2 の形態を示す図である。

図 13 は、製造サイクルの進め方の第 3 の形態を示す図である。

図 14 は、製造サイクルの進め方の第 4 の形態を示す図である。

15 符号の意義は次の通りである。1 は下部外部電極、2 は上部外部電極、3 は外部電極、4a は絶縁部材、4b は蓋、6 は成膜チャンバー、7,7a,7b,7c,7d はプラスチック容器、8 はリング、9,9a,9b,9c,9d は内部電極、10,11,22 は配管、14 は自動整合器、15 は高周波電源 (RF 電源)、16,17,18 は真空バルブ、19 はマスフローコントローラ、20 は原料ガス発生源、21 は真空ポンプ、27 はリークガス (空気) 供給源、28 は真空計、29 は排気ダクト、30 は高周波出力供給ロット、32 は高周波出力供給ロット接続コンタクト、40 は収容空間、41 は原料ガス導入手段、49,49a,49b はガス吹き出し口、 $\chi 1$ は複数一体型外部電極の中心、 $\chi 2$ は高周波出力供給点、X は複数一体型外部電極中心軸、7ax,7bx,7cx,7dx はプラスチック容器 7a~7d の収容空間の中心点、である。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施形態を複数挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施形態に限定して解釈されない。また、各図面におい

て部材が共通する場合には、同一の符号を附した。

本発明の実施形態を図 1 ～ 1 4 に基づいて説明する。図 1 は、本発明に係るロータリー型量産用 C V D 成膜装置の基本構成の関係を示した概念図である。本発明に係るロータリー型量産用 C V D 成膜装置は、成膜チャンバーと、成膜チャンバーをサークル状に均等間隔で複数配設した回転支持体と、各成膜チャンバーに収容したプラスチック容器の内部にプラズマ化させる原料ガスを導入する原料ガス導入手段と、各成膜チャンバーの外部電極に高周波を供給する高周波供給手段を設けてプラスチック容器の内表面に C V D 膜を成膜する。

図 2 は、図 1 のうち成膜チャンバーの一つに着目してその構成を示した概念図であり、図 2 の成膜チャンバー 6 の部分は容器軸方向に切った断面概念図である。成膜チャンバー 6 は、プラスチック容器 7a,7c を 1 本毎に収容する収容空間 40a,40c を複数個設けた 1 本の柱状体の形状をした外部電極 3 と、各収容空間 40a,40c に装着したプラスチック容器 7a,7c の内部に口部から挿脱自在に配置可能な内部電極 9a,9c と、内部電極 9a,9c をプラスチック容器 7a,7c 内に挿入した時に内部電極 9a,9c と外部電極 3 とを絶縁状態とする絶縁部材 4a と、収容空間 40a,40c を減圧にするために塞ぐ蓋 4b とからなる。

蓋 4b は、導電部材で形成し、内部電極 9a,9c を支持する。蓋 4b 内には、収容空間 40a,40c に通ずる空間が設けられ、収容空間 40a,40c と共に減圧空間を形成する。図 2 の装置では、真空ポンプ 21 等から構成される排気手段が蓋 4b に接続され、蓋 4b の空間を減圧することで収容空間 40a,40c も減圧できる構造としている。

図 2 においては、蓋 4b の下に絶縁部材 4 a が配置され、さらに外部電極 3 が絶縁部材 4 a の下に配置されている。このような位置関係とすることで、蓋 4b と導電する内部電極 9a,9c と外部電極 3 とは絶縁部材 4 a によって絶縁状態とされる。

外部電極 3 は、上部外部電極 2 と下部外部電極 1 からなり、上部外部電極 2 の下部に下部外部電極 1 の上部がリング 8 を介して着脱自在に取り付けられるよう構成されている。上部外部電極 2 と下部外部電極 1 を脱着することでプラスチック容器 7 a, 7c を装着することができる。

なお、図 2 の実施形態では外部電極 3 を下部外部電極 1 と上部外部電極 2 の 2 つに分割しているが、CVD 膜の膜厚等の均一化を図るため、外部電極を例えば底部電極、胴部電極及び肩部電極のように 3 つ、あるいはそれ以上に分割し、各電極は例えばリング等を挟んでシール性を確保しつつ、フッ化樹脂シートやポリイミドフィルム或いはポリエーテルエーテルケトン (PEEK) フィルムで電氣的に絶縁しても良い。

外部電極 3 の内部には空間 40a, 40c が形成されており、この空間はコーティング対象のプラスチック容器 7 a, 7c、例えばポリエチレンテレフタレート樹脂製の容器である PET ボトルを収容するための収容空間である。外部電極 3 内の収容空間 40a, 40c は、そこに収容されるプラスチック容器 7 を収容できるように形成される。ここで、プラスチック容器の外形よりも僅かに大きくなるように形成されることが好ましい。すなわち、容器の収容空間 40a, 40c の内壁面はプラスチック容器 7 a, 7c の外側近傍を囲む形状(相似形状)とすることが好ましい。プラスチック容器の壁面に均一な自己バイアス電圧が生じるようにするためである。ただし、プラスチック容器の内表面に均一にバイアス電圧をかけることとすれば、外部電極の収容空間の内壁面を相似形状とする必要はない。蓋 4b には、外部電極 3 内の収容空間 40a, 40c につながる開口部が設けられている。また、蓋 4b の内部には空間が設けられており、この空間は上記開口部を介して外部電極 3 内の収容空間 40a, 40c につながっている。収容空間 40a, 40c は、上部外部電極 2 と下部外部電極 1 の間に配置されたリング 8 によって外部から密閉され、減圧することができる。

内部電極 9 a,9c は、外部電極 3 内に挿脱自在に配置され、且つプラスチック容器 7 a,7c の内部に配置される。すなわち、蓋 4b の上部から蓋 4b 内の空間、蓋 4 b と絶縁部材 4 a の開口部を通して、外部電極 3 内の收容空間 40a,40c に内部電極 9 a,9c が差し込まれている。

- 5 内部電極 9 a,9c の基端は蓋 4 b の上部に配置される。一方、内部電極 9 a,9c の先端は、外部電極 3 の收容空間 40a,40c であって外部電極 3 内に收容されたプラスチック容器 7 a,7c の内部に配置される。内部電極 9 a,9c は、その内部が中空からなる管形状を有している。内部電極 9 a,9c の先端にはガス吹き出し口 49a,49c が設けられている。
- 10 る。さらに内部電極 9a,9c は接地されることが好ましい。

上記において、成膜チャンバーのうち、外部電極、内部電極、絶縁部材及び蓋の関係について説明した。次に図 3 及び図 4 を参照して外部電極に設けた收容空間の位置関係について一つの外部電極につき收容空間を 4 つ設けた場合を例にして詳細に説明する。

- 15 図 3 に示すように外部電極 3 は 1 本の柱状体形状に形成する。図 3 (a) に示した複数一体型外部電極は、1 本の円柱状の柱状外部電極であるが、角柱あるいは楕円柱等のいずれの柱状体であっても良い。また図 5 のように各容器收容空間を近似的に均一な肉厚で囲む形状が複合して形成した一柱体からなる柱状構造でも良い。ただ
- 20 し、高周波は外部電極の表面を伝達する傾向があるため、高周波の伝達距離をなるべく等しくするために、外部電極 3 は円柱体或いは横断面が正方形の角柱体が好ましい。外部電極 3 を兼ねた 1 本の柱状体にプラスチック容器 7a,7b,7c,7d を 1 本毎に收容する收容空間 40a,40b,40c,40d を複数個（図 3 では 4 個）設ける。図 3 の場合、プ
- 25 ラスチック容器を各收容空間に收容することで、1 個の外部電極につき 4 本のプラスチック容器が收容される。そして、図 3 及び図 4 に示すように各收容空間 40a,40b,40c,40d の中心軸と外部電極 3 の中心軸 x とを平行とする。そして外部電極の中心軸 x を中心点とする同一円周上 S に收容空間 40a,40b,40c,40d を並設する。外部電極

3 内の収容空間の形状は、図 2 の B-B' 横断面図である図 4 に示すように、外部電極の中心 x_1 から半径 a の円周 S 上にプラスチック容器 7a~7d の収容空間の中心である $7ax \sim 7dx$ (それぞれ x で示した点) を配置するように収容空間を配置する。このとき、収容空間
5 40a, 40b, 40c, 40d は、同一円周上 S 上で図 4 のように均等間隔で配置することが好ましい。

このように外部電極を兼ねた 1 本の柱状体にプラスチック容器を 1 本毎に収容する収容空間を複数個設け且つ各収容空間の中心軸と外部電極の中心軸とが平行で外部電極の中心軸を中心点とする同一
10 円周上に収容空間を並設した外部電極を複数一体型電極と呼ぶこととする。

本発明の複数一体型外部電極は、プラスチック容器 1 本のみを収容するタイプの外部電極とマッチングボックスを組み合わせたものを複数設置した複数型外部電極と同等の機能を有する。そして、1
15 個の外部電極内にプラスチック容器を複数収容できるよう一体型とし、この一体型とした外部電極一つに対して一つのマッチングボックスを使用する外部電極であり、高周波電源とマッチングボックスを減らすことができる。また、外部電極を 1 本の柱状体とすることで高周波の供給起点から収容空間の内壁までの距離を最短とすることができ、しかも各収容空間との間で距離の偏りがないためにプラスチック容器壁面に均一な自己バイアス電圧を印加することができる。
20

図 3 及び図 4 において、1 本の柱状体の外部電極 3 に対して収容空間 40a, 40b, 40c, 40d のそれぞれに対応して内部電極 9a~9d が設けてある。内部電極はそれぞれ接地して、且つ原料ガスも各容器に供給可能な配管としている。本図においては、内部電極は原料供給管を兼用している。
25

また、図 2 のように高周波出力は高周波出力供給ロッド 30 に導入する。外部電極 3 の容器下部外部電極 1 は、図 2 に示す外部電極

3 の容器下部外部電極 1 の底面と中心軸 X との交点 $\chi 2$ を高周波出力供給点としている。高周波出力供給ロッド 30 には導電ケーブルや導電性金属棒が用いられる。また高周波出力供給ロッド接続コンタクト 32 は、容器の出し入れ時に容器下部外部電極と容器上部外部電極とを組み立てる場合に導通接点の役目を果たすものである。なお、高周波出力供給点 $\chi 2$ を容器下部外部電極に設けているが、容器下部外部電極 1 であって各プラスチック容器の底面付近の 4 箇所に分配して接続点を設けるか、あるいは外部電極の内部であって中心軸 X 上で接続等することも可能である。いずれにしても接続点の変更は、各プラスチック容器内で均等なプラズマを発生させることが可能な範囲内で適宜可能である。なお、本実施形態では、1 個の外部電極の内部に 4 本のプラスチック容器を収容する場合を説明したが、4 本以外の複数本のプラスチック容器を収容することが可能な外部電極を用いる形態を取ることもできる。本発明においては、

5 複数一体型外部電極構造を採用することで高周波電源及びマッチングボックスの数を減らすことによる装置のコンパクト化と、回転支持体におけるラインを 2 列以上にすることによる生産性の倍増のいずれか一方又は両方を実現できる。

次に成膜チャンバーの回転支持体における配置について説明する。

20 本発明では、成膜チャンバーの外部電極に設けた収容空間の配置が重要であり、図 6 ～ 8 に示した配置が好ましい。図 6 ～ 8 は、回転支持体と、回転支持体に配置した外部電極と、外部電極に設けた収容空間との配置関係を示す概念図であり、回転支持体を正面から見た図である。なお、図中、成膜チャンバーの外部電極は角柱形状の場合を示したが、円柱状や楕円柱状でも回転支持体に対する収容空間の配置が同じであれば同様である。

図 6 (a) では、1 個の外部電極 3 につき 2 個の収容空間 40 を設け、且つ収容空間が回転支持体 41 の回転軸を中心点 z とする同一円周上に配置するように成膜チャンバーを回転支持体に均等間隔で配設

した場合を示した。この場合、容器供給ライン、ロータリー型装置、成膜済み容器取り出しラインに至るまで容器は1列に整列することとなる。

図6(b)では、1個の外部電極3につき2個の収容空間を設け、成膜チャンバーを回転支持体41に配設したときに、一方の収容空間40xを各成膜チャンバーが形成するサークルsの外側に配置し他方の収容空間40yをサークルsの内側に配置して、外部電極3の収容空間をサークルsの円周方向に2列に配列させた場合を示した。ここで2列とは、図6(b)に示すように円周方向の列数とする。この場合、容器供給ラインでは、1列でよいが、ロータリー型装置前に2列にラインを分けながら収容空間に入れる必要がある。2列になってロータリー型装置に装着された容器は装置内ではそのまま2列を維持して、ロータリー型装置から取り出した成膜済み容器は2列から1列に合流させることが好ましい。

図6(b)では、成膜チャンバーを回転支持体41に配設したときに、収容空間40をサークルsの円周方向に2列且つサークルsを挟んで相隣り合うように配列したが、図6(c)に示すように、収容空間40を円周方向に2列且つサークルsを挟んで相互にずれて配列しても良い。

なお、図6(d)に示すように、図6(c)と比較して、収納空間40のずれ方を逆にしても良い。

図7に示すように、1個の外部電極3につき3個の収容空間を設け、成膜チャンバーを回転支持体41に配設したときに、2個の収容空間40x,40yを成膜チャンバーが形成するサークルsの外側に配置し、残り1個の収容空間40zをサークルsの内側に配置し且つ成膜チャンバーの隣に配設された成膜チャンバーの2個の収容空間40a,40bはサークルsの内側に配置し、残り1個の収容空間40cをサークルsの外側に配置する関係を形成して、外部電極3の収容空間をサークルsの円周方向に2列に配列させても良い。

次に図 8 (a)に示すように、1 個の外部電極 3 につき 4 個の收容空間を設け、成膜チャンバーを回転支持体 41 に配設したときに、2 個の收容空間 40x,40y を成膜チャンバーが形成するサークル s の外側に配置し、残り 2 個の收容空間 40a,40b をサークル s の内側に配置して、外部電極 3 の收容空間 40 をサークル s の円周方向に 2 列に配列させても良い。

図 8(a)においては、成膜チャンバーを回転支持体 41 に配設したときに、收容空間をサークル s の円周方向に 2 列且つサークル s を挟んで相隣り合うように配列する場合を示したが、図 8 (c)のように收容空間を配列しても良い。また、図 8(b)に示すように、円周方向に 2 列且つサークル s を挟んで相互にずれて配列しても良い。

図 6 (c)(d)、図 7 及び図 8 (a)(b)(c)の装置において、図 6 (b)の装置の場合と同様に、容器供給ラインでは 1 列でよいが、ロータリー型装置前で 2 列にラインを分けて容器を收容空間に装着する必要がある。2 列になってロータリー型装置に装着された容器は装置内ではそのまま 2 列を維持して、ロータリー型装置から取り出した成膜済み容器は 2 列から 1 列に合流させることが好ましい。

図 6 (a)の装置とすることで、1 個の高周波電源により同時に 2 個のプラスチック容器に成膜をすることができるので、電源数及びマッチングボックス数を減らすことができる。また、図 6 (b)(c)(d)、図 7 又は図 8 (a)(b)(c)の装置とすることで、回転支持体の回転に応じて完全に同タイミングで成膜を進める成膜チャンバーを 2 つ以上確保することができ、電源数及びマッチングボックス数を減らすことその他、単位時間あたりの生産性を 2 倍にすることができる。2 列にすることは、容器装着機構と容器取出機構を必要以上に複雑化することもないので、生産性の向上並びに容器装着機構と容器取出機構の複雑化防止を両立した列数である。

本発明に係る容器とは、蓋若しくは栓若しくはシールして使用する容器、またはそれらを使用せず開口状態で使用する容器を含む。

開口部の大きさは内容物に応じて決める。プラスチック容器は、剛性を適度に有する所定の肉厚を有するプラスチック容器と剛性を有さないシート材により形成されたプラスチック容器を含む。さらに容器の蓋も含む。本発明に係るプラスチック容器の充填物は、炭酸飲料若しくは果汁飲料若しくは清涼飲料等の飲料、並びに医薬品、農薬品、又は吸湿を嫌う乾燥食品等を挙げることができる。ワンウェイ容器及びリターナブル容器をとともに含む。

本発明のプラスチック容器を成形する際に使用する樹脂は、ポリエチレンテレフタレート樹脂（PET）、ポリエチレンテレフタレート系コポリエステル樹脂（コポリエステルのアルコール成分にエチレングリコールの代わりに、シクロヘキサندیメタノールを使用したコポリマーをPETGと呼んでいる、イーストマン製）、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂（PP）、シクロオレフィンコポリマー樹脂（COC、環状オレフィン共重合）、アイオノマ樹脂、ポリ-4-メチルペンテン-1樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂、ポリスチレン樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合樹脂、アクリロニトリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスルホン樹脂、又は、4-弗化エチレン樹脂、アクリロニトリル-スチレン樹脂、アクリロニトリル-ブタジエ-スチレン樹脂、を例示することができる。この中で、PETが特に好ましい。

図2において、原料ガス導入手段41は、プラスチック容器7の内部に原料ガス発生源20から供給される原料ガスを導入する。すなわち、内部電極9の基端には、配管10,11の一方側が接続されており、この配管11の他方側は真空バルブ16を介してマスフローコントローラー19の一方側に接続されている。マスフローコントローラー19の他方側は配管を介して原料ガス発生源20に接続さ

れている。この原料ガス発生源 20 はアセチレンなどの炭化水素ガス等を発生させるものである。

図 1 に示すように原料ガス導入手段は、各成膜チャンバーに原料ガスを供給する。成膜チャンバーごとに原料ガス導入手段を設置しても良いが、
5 一個の原料ガス発生源によって、全ての成膜チャンバーに原料ガスを導入しても良い。この場合、原料ガス発生源とマスフローコントローラーとの間に、成膜チャンバーの数に応じた分岐配管を設けてもよい。ここで、マスフローコントローラーは成膜チャンバーの数と同数設置する。いずれにしても、各成膜チャンバー
10 に所定量の原料ガスを供給することができればよい。

原料ガスとしては、例えば、DLC 膜を成膜する場合、常温で気体又は液体の脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、含酸素炭化水素類、含窒素炭化水素類などが使用される。特に炭素数が 6 以上のベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、シクロヘキサン等が望ましい。食品等の容器に使用する場合には、衛生上の観点から脂肪族炭化水素類、特にエチレン、プロピレン又はブチレン等のエチレン系炭化水素、又は、アセチレン、アリレン又は 1-ブチン等のアセチレン系炭化水素が好ましい。これらの原料は、
15 単独で用いても良いが、2 種以上の混合ガスとして使用するようにしても良い。さらにこれらのガスをアルゴンやヘリウムの様な希ガスで希釈して用いる様にしても良い。また、ケイ素含有 DLC 膜を成膜する場合には、Si 含有炭化水素系ガスを使用する。

本発明でいう DLC 膜とは、*i* カarbon 膜又は水素化アモルファスカーボン膜($a-C:H$) と呼ばれる膜のことであり、硬質炭素膜
25 も含まれる。また DLC 膜はアモルファス状の炭素膜であり、 SP^3 結合も有する。この DLC 膜を成膜する原料ガスとしては炭化水素系ガス、例えばアセチレンガスを用い、Si 含有 DLC 膜を成膜する原料ガスとしては Si 含有炭化水素系ガスを用いる。このような DLC 膜をプラスチック容器の内表面に形成することにより、炭酸飲

料や発泡飲料等の容器としてワンウェイ若しくはリターナブルに使用可能な容器を得る。

導電部材 4 b 内の空間は配管 1 3 の一方側に接続されており、配管 1 3 の他方側は真空バルブ 1 8 を介して真空ポンプ 2 1 に接続されている。この真空ポンプ 2 1 は排気ダクト 2 9 に接続されている。複数の成膜チャンバーがあるため、一つの真空ポンプに排気系統を集約して排気を行なっても良く、或いは複数の真空ポンプで分担して排気を行なっても良い。

プラスチック容器の容器装着手段（不図示）は、例えば、容器を収容するために下部外部電極 1 を上部外部電極 2 に対して降下させて開口すると共に、下部外部電極 1 上にプラスチック容器を載せ、さらに下部外部電極 1 を上昇させることで、下部外部電極 1 と上部外部電極 2 との間を間に挟んだＯリングによりシール状態とする手段である。図 1 のように未コーティングプラスチック容器は、例えばコンベアから容器を別個に取り出して下部外部電極 1 上に載せて容器装着ハンドリング装置（未図示）によって供給する。

成膜前ガス調整手段は、プラスチック容器の内部を原料ガスに置換するとともに所定の成膜圧力に調整し、原料ガス導入手段と真空ポンプの排気とを協同させるものである。

CVD 成膜手段は、プラスチック容器の内表面に CVD 膜を成膜する手段であり、成膜チャンバーにおいて高周波供給手段と原料ガス導入手段と排気手段とを協同させるものである。ここで排気手段とは、真空バルブ 1 8、真空ポンプ 2 1 及び排気ダクト 2 9 から構成される。

成膜後ガス調整手段は、成膜チャンバー及びプラスチック容器内の残存した原料ガスを除去し、さらに成膜後にプラスチック容器内を大気圧開放させる手段であり、排気手段と大気開放弁 1 7 とを協同させるものである。

容器取出手段は、成膜チャンバー内の収容空間から容器を取出さ

せるための手段であり、例えば容器を取出するために上部外部電極 2 に対して、下部外部電極 1 を降下させ、開口させると共に、下部外部電極 1 上に載っているコーティング済みプラスチック容器をコンベア上に移動させる手段である。図 1 のようにコーティング済み容器は、例えば成膜チャンバー内の収容空間から容器を取出する容器取出ハンドリング装置（未図示）によってコンベアに載せられ、搬出される。

図 2 に示すように高周波供給手段は、外部電極ごとに具設した固定整合器（図中は、先端 M.B と表記する）と、1 以上の高周波電源 15 と、高周波電源 15 ごとに具設した自動整合器（自動マッチングボックス）14 とで構成される。このとき、1 個の成膜チャンバーにつき、1 個の高周波電源を設置しても良いし、或いは高周波分配手段を設けて高周波電源から供給される高周波を固定整合器前で複数に分配して、1 個の高周波電源から複数の外部電極に高周波を供給しても良い。或いはロータリー型の回転支持体（ターンテーブル）の回転位置に対応させた所定位置に回転してきたチャンバーに、順次高周波が供給されるように高周波リレーによって切り換えても良い。いずれにしても各成膜チャンバーの外部電極に高周波を供給することができれば良い。なお、1 個の成膜チャンバーにつき、1 個の高周波電源を設置する場合には、図 1 のロータリー型装置の各成膜チャンバーがそれぞれ図 2 に示した構成を採る。

固定整合器は、外部電極それぞれに具設され、同軸ケーブルによって供給される高周波と外部電極内で生成するプラズマとのインピーダンス整合を行なう。固定整合器を外部電極は、銅板配線によって接続する。なお、固定整合器はチャンバーに対して自動整合器が大きい場合外部電極のそれぞれに固定整合器を別置きにするものであり、自動整合器が小型化した場合やチャンバー脇に自動整合器が設置可能な場合はなくても良い。また自動整合器をチャンバーとは別置きにした場合において、同軸管を使用してチャンバーまで電力

供給しても良い。この場合、固定整合器は省略できる。

高周波電源は、プラスチック容器内で原料ガスをプラズマ化するためのエネルギーである高周波を発生させるものである。マッチングを素早く行ない、プラズマ着火に要する時間を短縮させるために、
5 トランジスタ型高周波電源であり、且つ周波数可動式か或いは電子式でマッチングを行なう高周波電源であることが好ましい。高周波電源の周波数は、100kHz～1000MHzであるが、例えば、工業用周波数である13.56MHzのものを使用する。

自動整合器から固定整合器に至るまでの配線は、同軸ケーブルで
10 接続する。同軸ケーブルは例えば特性インピーダンス50Ωのものとする。ここで自動整合器は、同軸ケーブル上でのインピーダンス変動を調整するものである。

図9に示すように、高周波分配手段は、高周波電源から供給される高周波を固定整合器前で複数に分配して1個の高周波電源から複数の外部電極に高周波を供給する場合に設ける。高周波分配手段の1形態を例示すると、高周波を同時且つ均等に分配する分配回路並びに分配回路の各分配出力のオン/オフを切り換えする切換スイッチとから構成する。分配回路は、例えば図10に示すように、パラレル型、すなわちコイルと抵抗とコンデンサによる回路であり、一入力を複数出力に分配する回路である。或いはカスケード型の回路としても良い。切換スイッチとは、例えば分配回路の出力をオン/オフするための高周波リレーである。或いは高周波分配手段は、ロータリー型の回転支持体（ターンテーブル）の回転位置に対応させた所
20 定位置に回転してきたチャンバーに、順次高周波が供給されるように高周波リレーによって切り換える場合に設ける。この形態では分配回路を使わず、高周波リレーによる順次切り替えを行なう。なお、分配と切り換えを組み合わせても良い。

本実施形態の高周波分配手段を採用すると、外部電極をそれぞれ独立して高周波供給のオン/オフを行なうことができる。

次に、本発明のロータリー型 C V D 膜連続成膜装置を用いて容器の内部に D L C 膜を成膜する方法について説明する。まず、製造サイクルについて説明し、D L C 膜を成膜する方法を述べる。

まず、図 2 を用いて、成膜チャンバー内にプラスチック容器を装着する容器装着工程について説明する。成膜チャンバー内は、真空バルブ 17 を開いて大気開放されており、外部電極 3 の下部外部電極 1 が上部外部電極 2 から取り外された状態となっている。コンベア（不図示）にある未コーティングのプラスチック容器（図 1 の未成膜容器）を容器装着ハンドリング装置（不図示）によってコンベアから抜き出し、下部外部電極 1 に載せて上部外部電極 2 に向けて上昇させることで収容空間 40 にプラスチック容器 7 を差し込み、設置する。この際、内部電極 9 はプラスチック容器 7 内に挿入された状態になり、外部電極 3 は O リング 8 によって密閉される。

なお、図 2 の成膜チャンバー 6 は、図 3(a)の A-A'縦断面の概念図であり、収容空間は 40a,40b,40c,40d の 4 つ、プラスチック容器は 7a,7b,7c,7d の 4 本、内部電極は 9a,9b,9c,9d の 4 本を有するが、便宜的に収容空間 40、プラスチック容器 7、内部電極 9 と表記する（以下同じ）。

次に、プラスチック容器 7 の内部を原料ガスに置換するとともに所定の成膜圧力に調整する成膜前ガス調整工程について説明する。図 2 を参照して、真空バルブ 17 を閉じた後、真空バルブ 18 を開き、真空ポンプ 21 を作動させる。これにより、プラスチック容器 7 内を含む成膜チャンバー 6 内が配管 13 を通して排気され、成膜チャンバー 6 内の減圧室が真空となる。このときの減圧室内の圧力は $2.6 \sim 66 \text{ Pa}$ ($2 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-1} \text{ Torr}$) である。

次に、真空バルブ 16 を開き、原料ガス発生源 20 において炭化水素ガスを発生させ、この炭化水素ガスを配管 22 内に導入し、マスフローコントローラー 19 によって流量制御された炭化水素ガスを配管 11,10 及びアース電位の内部電極 9 を通してガス吹き出し口

49から吹き出す。これにより、炭化水素ガスがプラスチック容器7内に導入される。そして、成膜チャンバー6の減圧室とプラスチック容器7内は、制御されたガス流量と排気能力のバランスによって、DLC成膜に適した圧力(例えば6.6~665Pa, 0.05~5.00 Torr程度)に保たれ、安定化させる。

次に外部電極3に高周波出力を例えば50~2000W供給してプラスチック容器7内で原料ガスをプラズマ化させてプラスチック容器7の内表面にDLC膜を成膜するCVD成膜工程について説明する。CVD成膜工程にある状態の成膜チャンバー6は、高周波供給手段によりRF出力(例えば13.56MHz)が供給される。これにより、外部電極3と内部電極9間に電圧が生じる。このとき、自動整合器は、出力供給している電極全体からの反射波が最小になるように、インダクタンスL、キャパシタンスCによってインピーダンスを合わせている。固定整合器は、同軸ケーブルのインピーダンスをプラズマのインピーダンスに変換している。これによって、プラスチック容器7内に炭化水素系プラズマが発生し、DLC膜がプラスチック容器7の内表面に成膜される。このとき、外部電極を1本の柱状体とすることで高周波の供給起点から収容空間の内壁までの距離を最短とし、各収容空間との間で距離の偏りをなくしているので、プラスチック容器壁面に均一な自己バイアス電圧を印加することができる。そして成膜時間は数秒程度と短いものとなる。次に、高周波供給手段からのRF出力を停止し、プラズマを消滅させてDLC膜の成膜を終了させる。同時に真空バルブ16を閉じて原料ガスの供給を停止する。同一成膜チャンバー内の複数のプラスチック容器の内表面に同時にDLC膜が成膜される。

次に、コーティング済み容器の内部圧力を大気圧に戻す成膜後ガス調整工程について説明する。成膜チャンバー6の減圧室及びプラスチック容器7内に残存した炭化水素ガスを除くために、真空バルブ18を開き、成膜チャンバー6の減圧室及びプラスチック容器7

内の炭化水素ガスを真空ポンプ 21 によって排気する。その後、真空バルブ 18 を閉じ、排気を終了させる。このときの成膜チャンバー 6 内の圧力は $6.6 \sim 665 \text{ Pa}$ ($0.05 \sim 5.00 \text{ Torr}$) である。この後、真空バルブ 17 を開く。これにより、空気が蓋 5 内の空間、
5 外部電極 3 内の空間に入り、成膜チャンバー 6 内が大気開放される。

次にコーティング済み容器を取り出す容器取出工程について説明する。外部電極 3 の下部外部電極 1 が上部外部電極 2 から取り外された状態とする。上部外部電極 2 内の収容空間に収容されているプラスチック容器 7 を上部外部電極 2 の下側から容器取出ハンドリング装置 (不図示) によって取り出す。次にコーティング済み容器 (図
10 1 の成膜済み容器) をコンベア (不図示) へ載せて搬出する。

次にロータリー型装置とした場合の成膜タイミングの制御方法について説明する。高周波分配手段により、回転支持体の全成膜チャンバーうち、一部の成膜チャンバーについて CVD 成膜工程を進めるに際して各成膜チャンバーそれぞれの製造サイクルを複数同時に
15 進め且つ一定間隔ずらして進める方式が好ましい。例えば図 11 又は図 12 に示したタイミングで進める方式である。図 11 は成膜チャンバーが 32 個であり、これを 2 つの高周波電源 (A と B) により高周波供給する場合を示した。また図 12 は成膜チャンバーが 3
20 2 個であり、これを 4 つの高周波電源 (A、B、C と D) により高周波供給する場合を示した。さらに図 13 又は図 14 に示すように成膜チャンバーをいくつかまとめてユニットを形成して、製造サイクルを一定間隔ずらして進める方式でも良い。図 13 は成膜チャンバー
25 が 32 個であり、これを 2 つの高周波電源 (A と B) により高周波供給する場合を示した。また図 14 は成膜チャンバーが 32 個であり、これを 4 つの高周波電源 (A、B、C と D) により高周波供給する場合を示した。なお、図中 1 ~ 32 の数字は、回転支持体上の成膜チャンバーを順に番号付けしたときの番号である。また、図 11 ~ 14 において、回転支持体の所定位置を 0° として、その 0° を基準

とした回転角度を図の横軸とした。そして同時に高周波を供給するときには、各収容空間及び各成膜チャンバーにおいて均等な高周波を供給することが好ましい。このように制御することで、図1のように回転支持体に複数配置された成膜チャンバーが、回転支持体が一定速度で1回転する間に、回転支持体の回転角度に応じて順次、循環して製造サイクルを行なうことにより、DLC膜コーティングプラスチック容器が量産される。

本発明では、要求される装置の能力により成膜チャンバー数、高周波電源数等構成部品数を適宜変更しても良い。

- 10 本実施の形態では、内部に薄膜を成膜する容器として飲料用のPETボトルを用いているが、他の用途に使用される容器を用いることも可能である。

- 15 また、本実施の形態では、CVD成膜装置で成膜する薄膜としてDLC膜又はSi含有DLC膜を挙げているが、容器内に他の薄膜を成膜する際に上記成膜装置を用いることも可能である。

DLC膜の膜厚は0.003～5 μ mとなるように形成する。

請 求 の 範 囲

1. 外部電極を兼ねた1本の柱状体にプラスチック容器を1本毎に収容する収容空間を複数個設け且つ前記各収容空間の中心軸と前記外部電極の中心軸とが平行で前記外部電極の中心軸を中心点とする
- 5 同一円周上に前記収容空間を並設し、前記各収容空間に装着したプラスチック容器の内部に口部から挿脱自在に配置可能な内部電極を設け、該内部電極を前記プラスチック容器内に挿入した時に内部電極と外部電極とを絶縁状態とする絶縁部材を設け、さらに前記収容空間を減圧にするために塞ぐ蓋を設けてなる成膜チャンバーを設け、
- 10 該成膜チャンバーをサークル状に均等間隔で複数個回転支持体に配設し、前記各成膜チャンバーに収容したプラスチック容器の内部にプラズマ化させる原料ガスを導入する原料ガス導入手段を設け、前記各成膜チャンバーの外部電極に高周波を供給する高周波供給手段を設けて前記プラスチック容器の内表面にCVD（化学気相成長）
- 15 膜を成膜することを特徴とするロータリー型量産用CVD成膜装置。

2. 前記外部電極の中心軸を中心点とする同一円周上に前記収容空間を均等間隔で並設したことを特徴とする請求項1記載のロータリー型量産用CVD成膜装置。

20

3. 1個の外部電極につき2個の収容空間を設け、且つ該収容空間が前記回転支持体の回転軸を中心点とする同一円周上に配置するように前記成膜チャンバーを前記回転支持体に均等間隔で配設したことを特徴とする請求項1又は2記載のロータリー型量産用CVD成
- 25 膜装置。

4. 1個の外部電極につき2個の収容空間を設け、前記成膜チャンバーを前記回転支持体に配設したときに、一方の収容空間を前記各成膜チャンバーが形成するサークルの外側に配置し他方の収容空間

を前記サークルの内側に配置して、前記外部電極の收容空間を前記サークルの円周方向に2列に配列させたことを特徴とする請求項1又は2記載のロータリー型量産用CVD成膜装置。

- 5 5. 1個の外部電極につき3個の收容空間を設け、前記成膜チャンバーを前記回転支持体に配設したときに、2個の收容空間を成膜チャンバーが形成するサークルの外側に配置し、残り1個の收容空間を前記サークルの内側に配置し且つ該成膜チャンバーの隣に配設された成膜チャンバーの2個の收容空間は前記サークルの内側に配置し、残り1個の收容空間を前記サークルの外側に配置する関係を形成して、前記外部電極の收容空間を前記サークルの円周方向に2列に配列させたことを特徴とする請求項1又は2記載のロータリー型量産用CVD成膜装置。

- 15 6. 1個の外部電極につき4個の收容空間を設け、前記成膜チャンバーを前記回転支持体に配設したときに、2個の收容空間を成膜チャンバーが形成するサークルの外側に配置し、残り2個の收容空間を前記サークルの内側に配置して、前記外部電極の收容空間を前記サークルの円周方向に2列に配列させたことを特徴とする請求項1又は2記載のロータリー型量産用CVD成膜装置。

- 25 7. 前記收容空間は、前記成膜チャンバーを前記回転支持体に配設したときに、前記サークルの円周方向に2列且つ前記サークルを挟んで相隣り合うように配列するか、或いは前記円周方向に2列且つ前記サークルを挟んで相互にずれて配列したことを特徴とする請求項4又は6記載のロータリー型量産用CVD成膜装置。

8. 請求項1乃至7記載の回転支持体を一定速度で1回転させる間に、プラスチック容器を前記收容空間に收容して前記成膜チャンバ

- 一内に装着する容器装着工程、前記プラスチック容器内部を原料ガスで置換し、所定の成膜圧力に調整する成膜前ガス調整工程、前記原料ガスをプラズマ化して前記プラスチック容器の内表面にCVD膜を成膜するCVD膜成膜工程、コーティング済みのプラスチック
- 5 容器内を大気開放する成膜後ガス調整工程、並びに前記コーティング済み容器を前記成膜チャンバーから取り出す容器取出工程を行なうことを特徴とするプラスチック容器内表面へのCVD膜成膜方法。
9. 前記原料ガスとして、炭化水素系ガス若しくはSi含有炭化水
- 10 素系ガスを使用し、前記CVD膜としてDLC膜を成膜することを特徴とする請求項8記載のプラスチック容器内表面へのCVD膜成膜方法。
10. 前記原料ガスとして、炭化水素系ガス若しくはSi含有炭化
- 15 水素系ガスを使用し、前記CVD膜としてDLC膜を成膜することを特徴とする請求項1乃至7記載のロータリー型量産用CVD成膜装置。

Fig.1

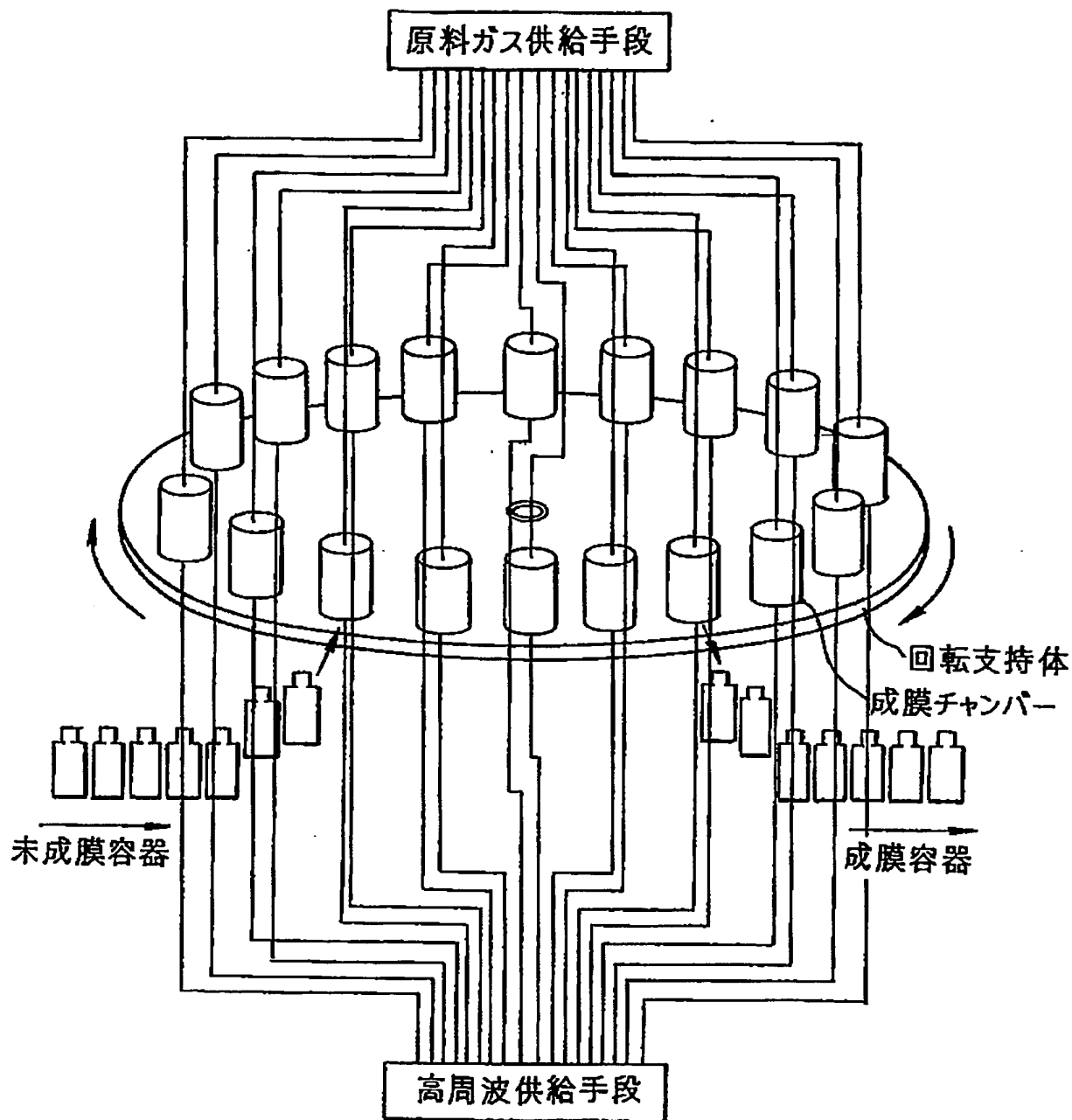


Fig.2

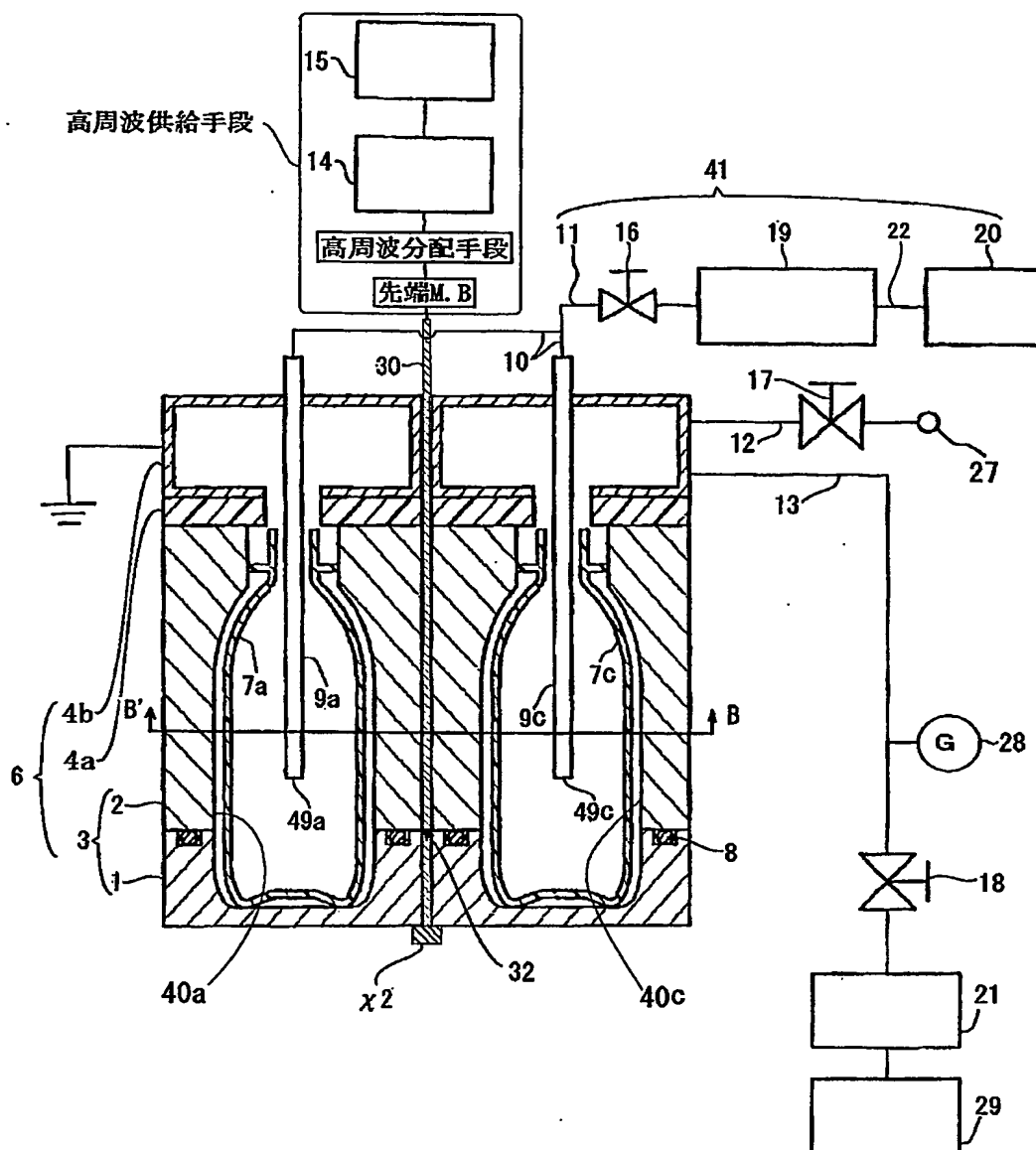


Fig.3

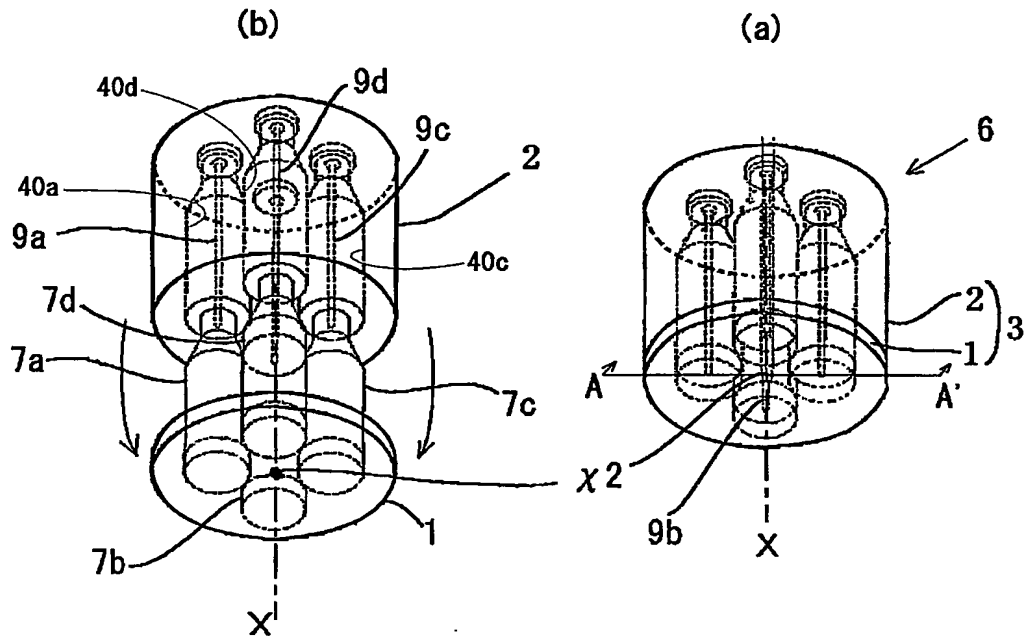


Fig.4

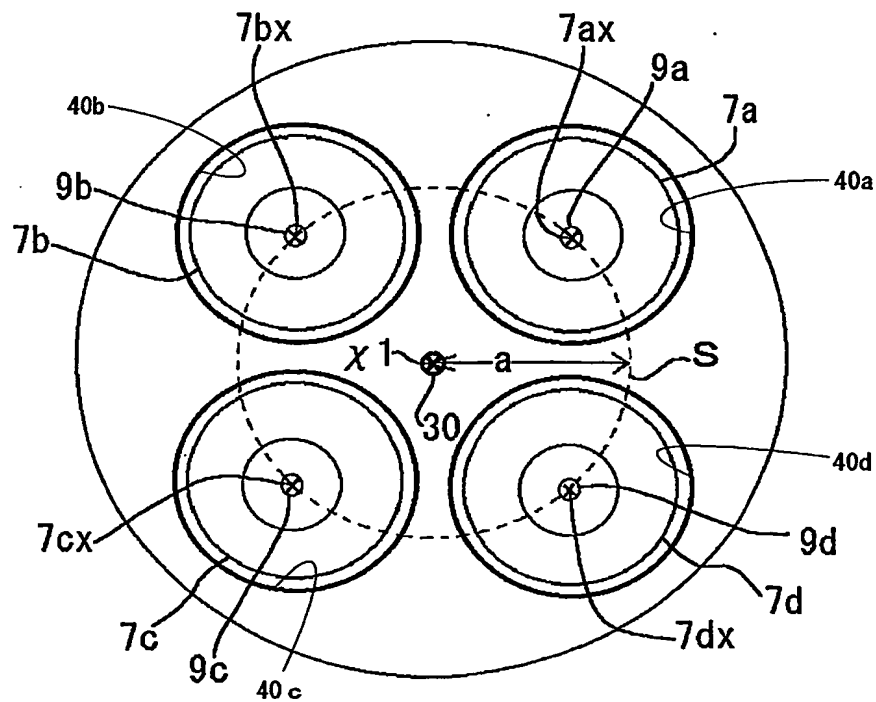


Fig.5

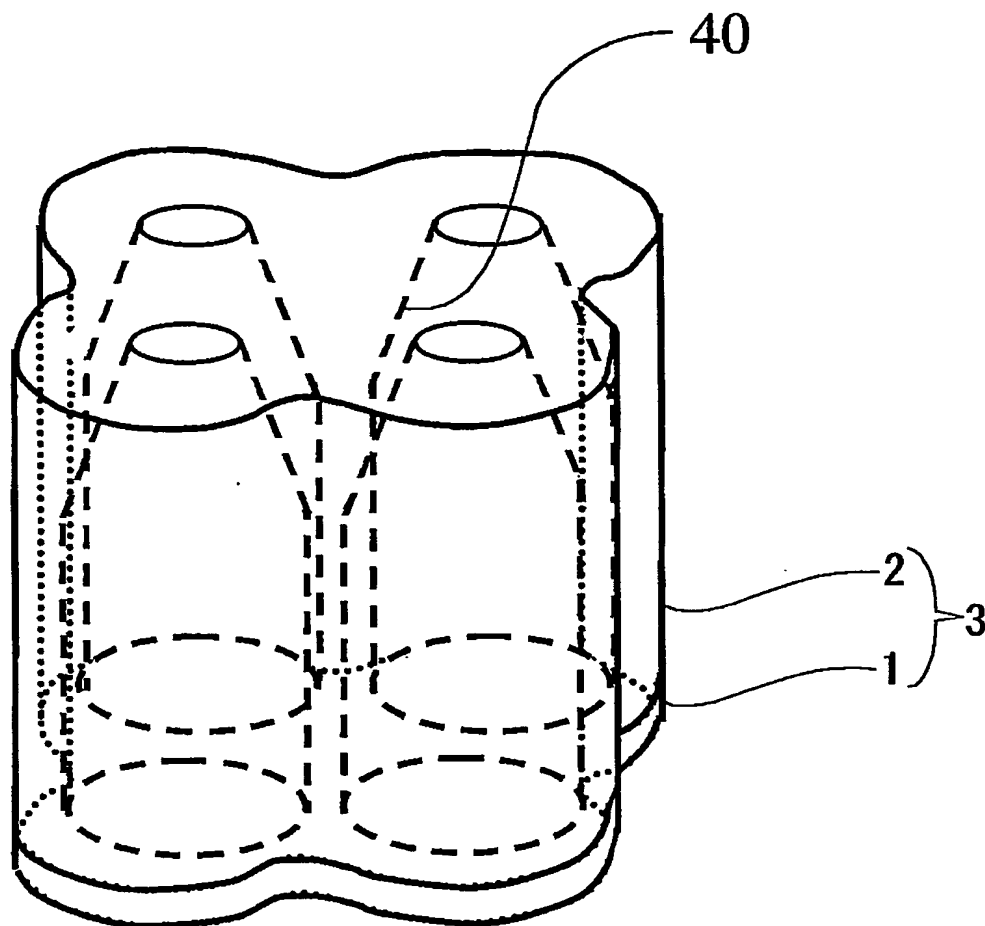


Fig.6

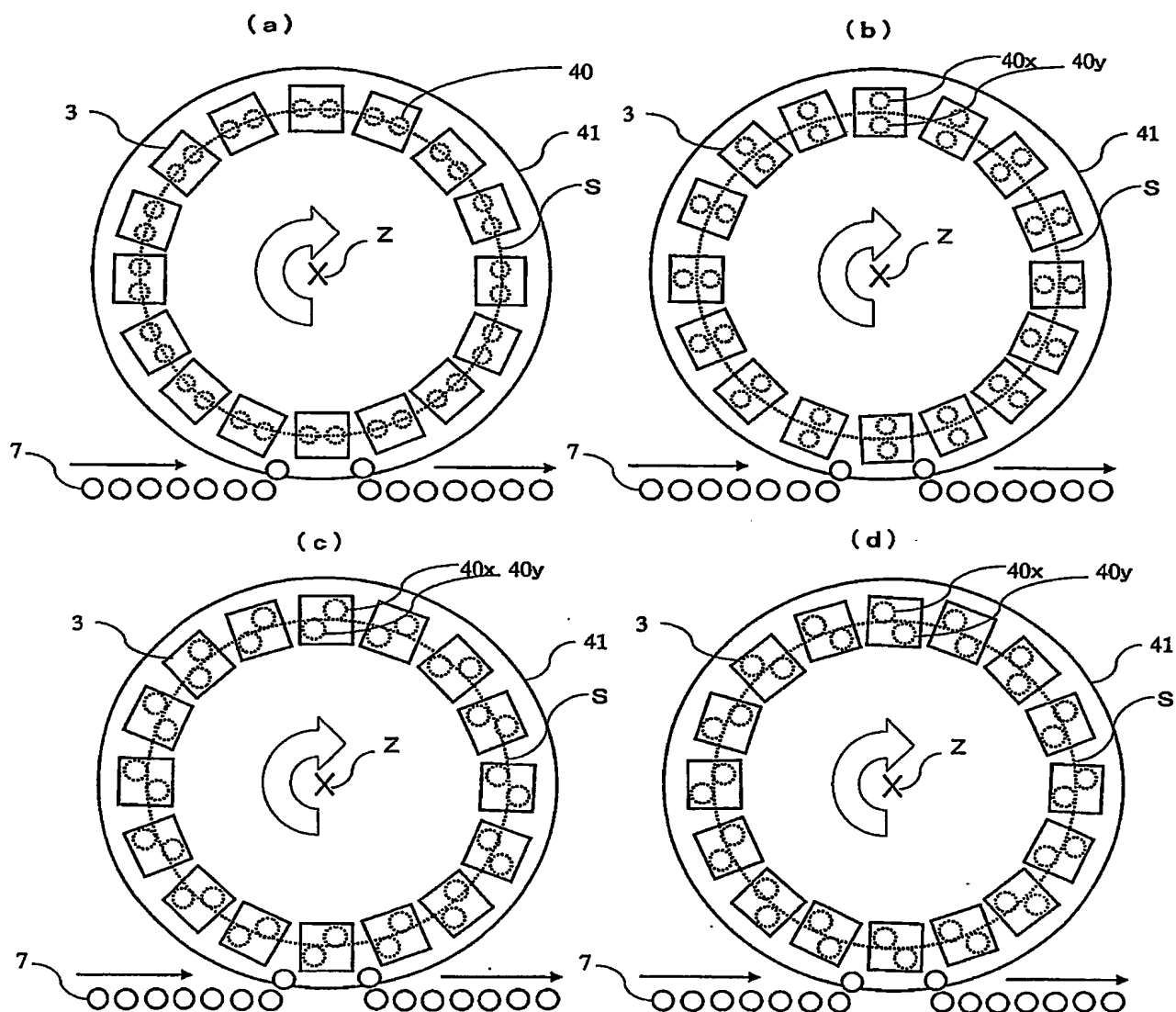
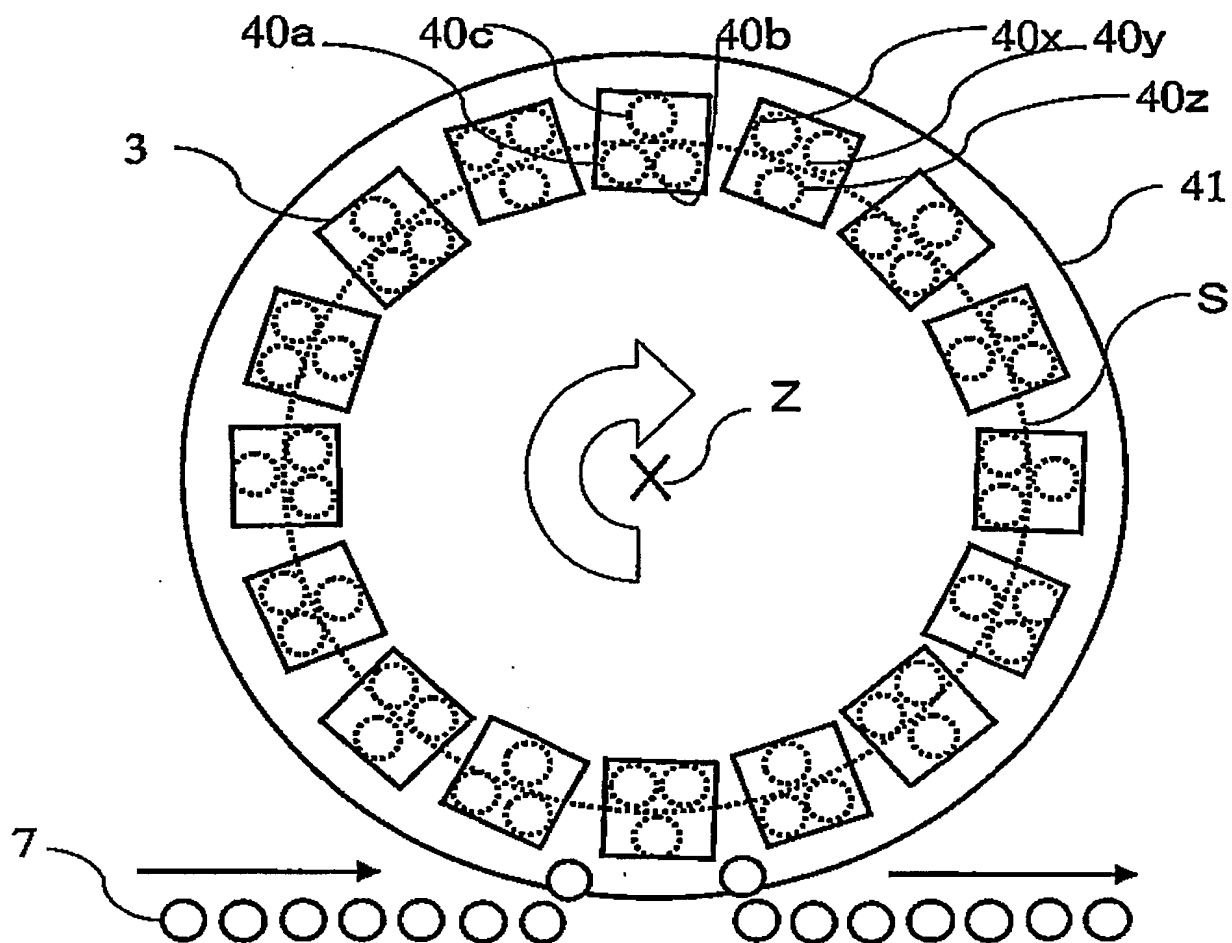


Fig.7



7/12

Fig.8

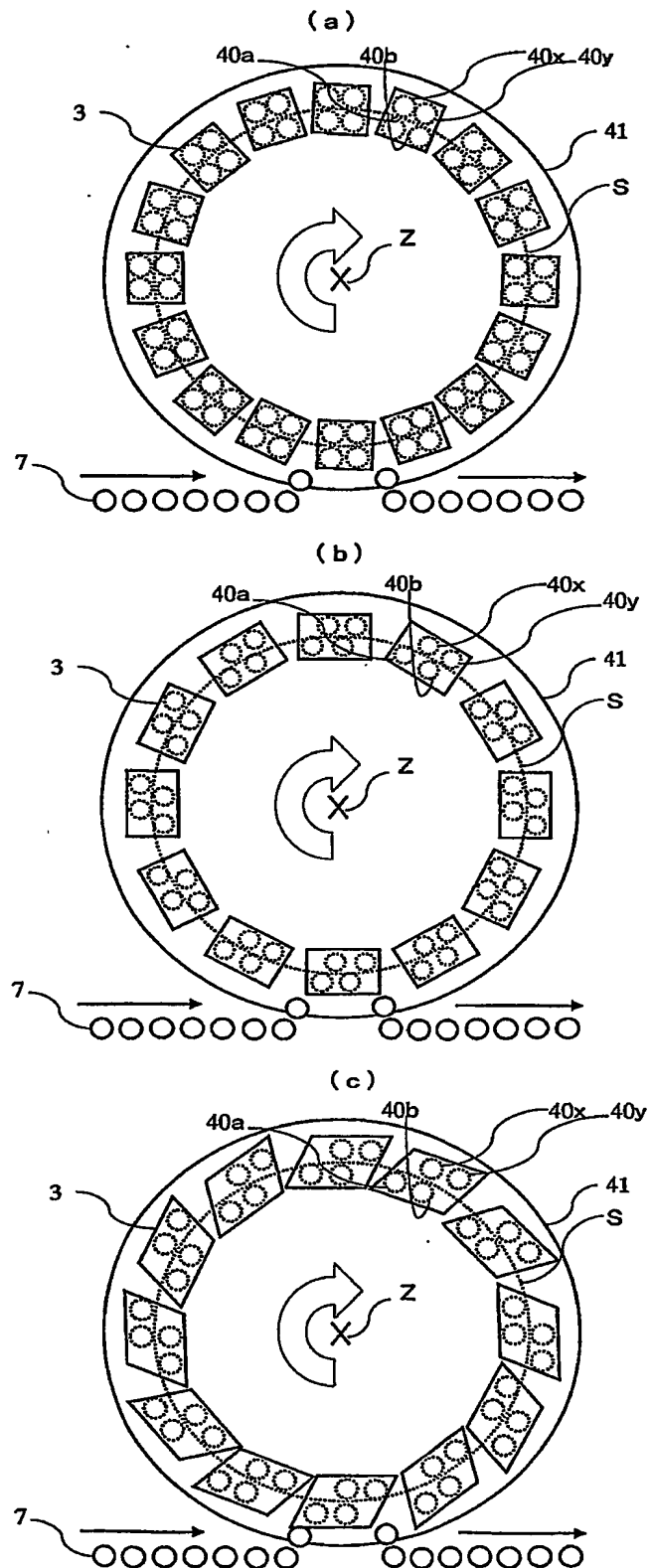


Fig.9

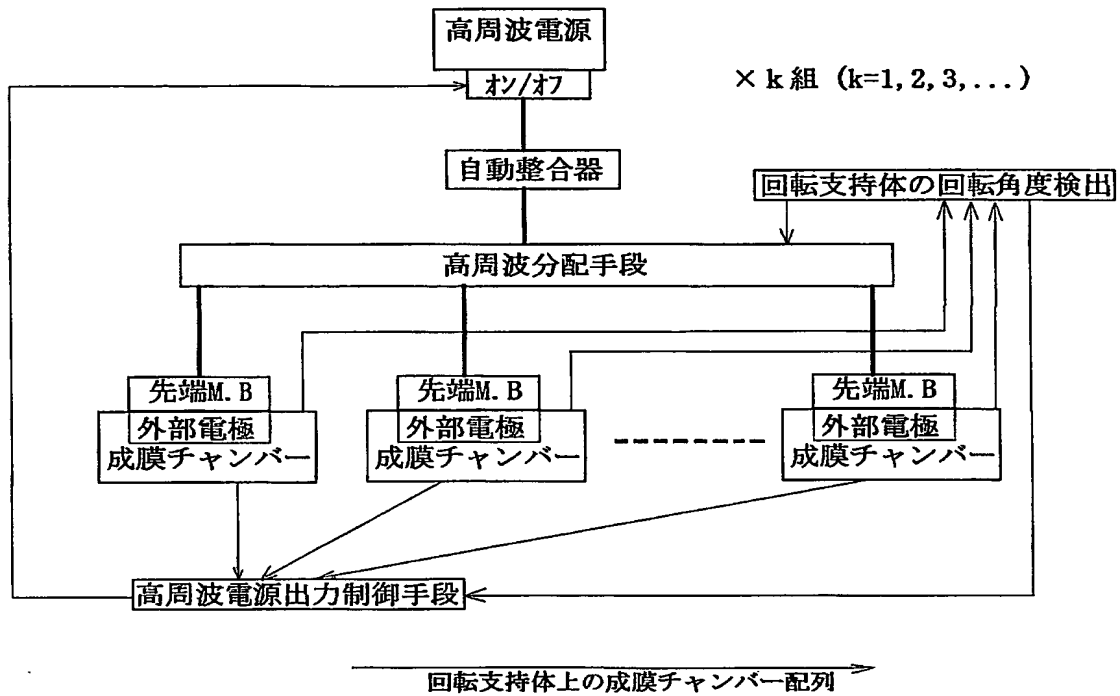
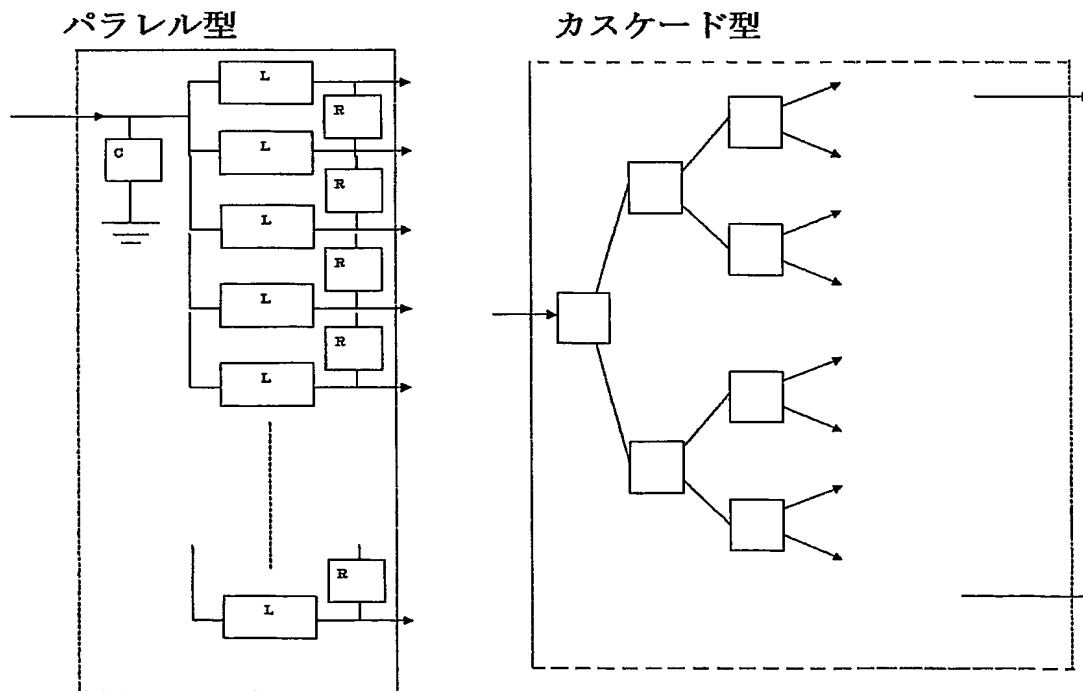
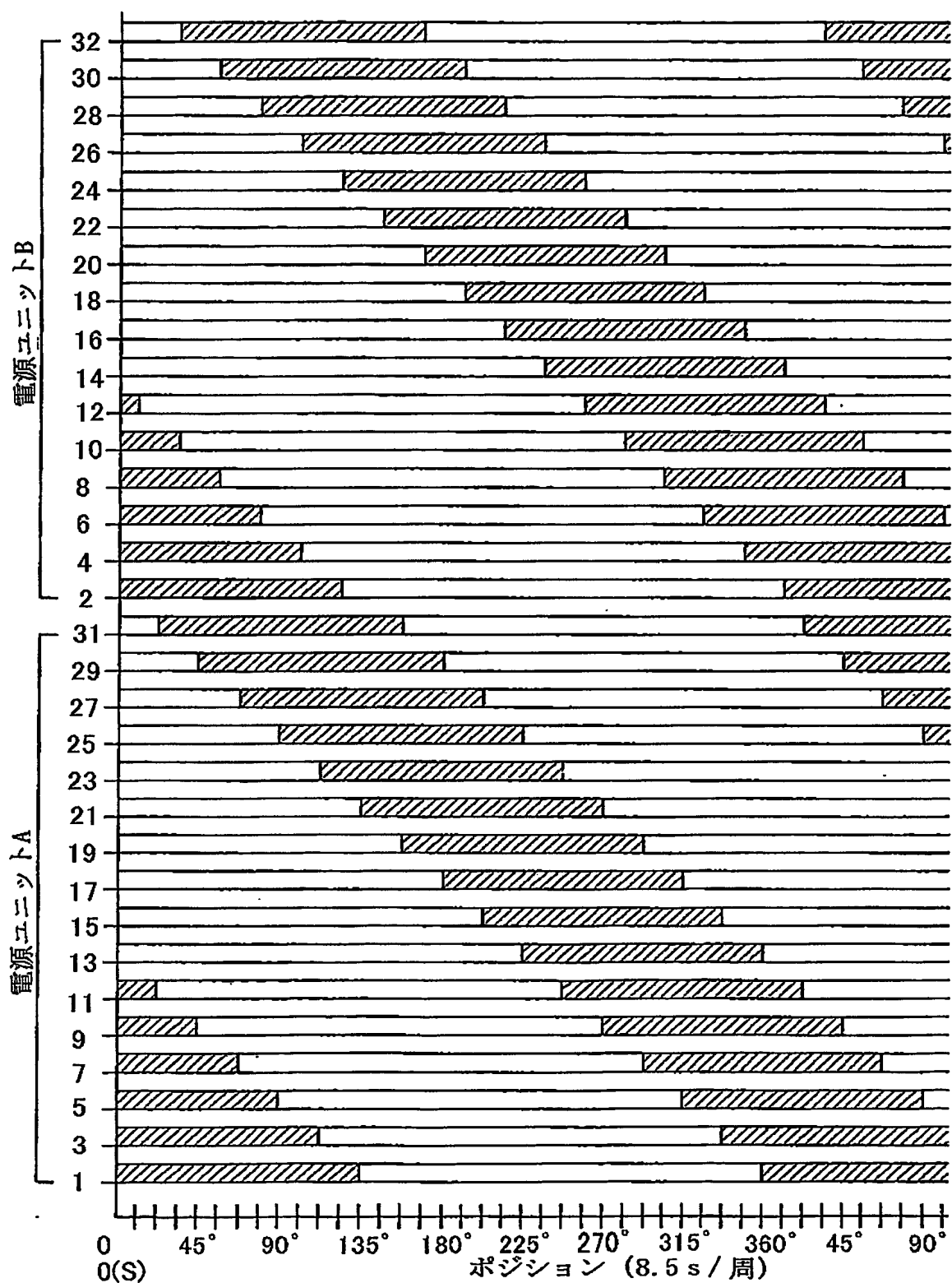


Fig.10



9/12

Fig.11

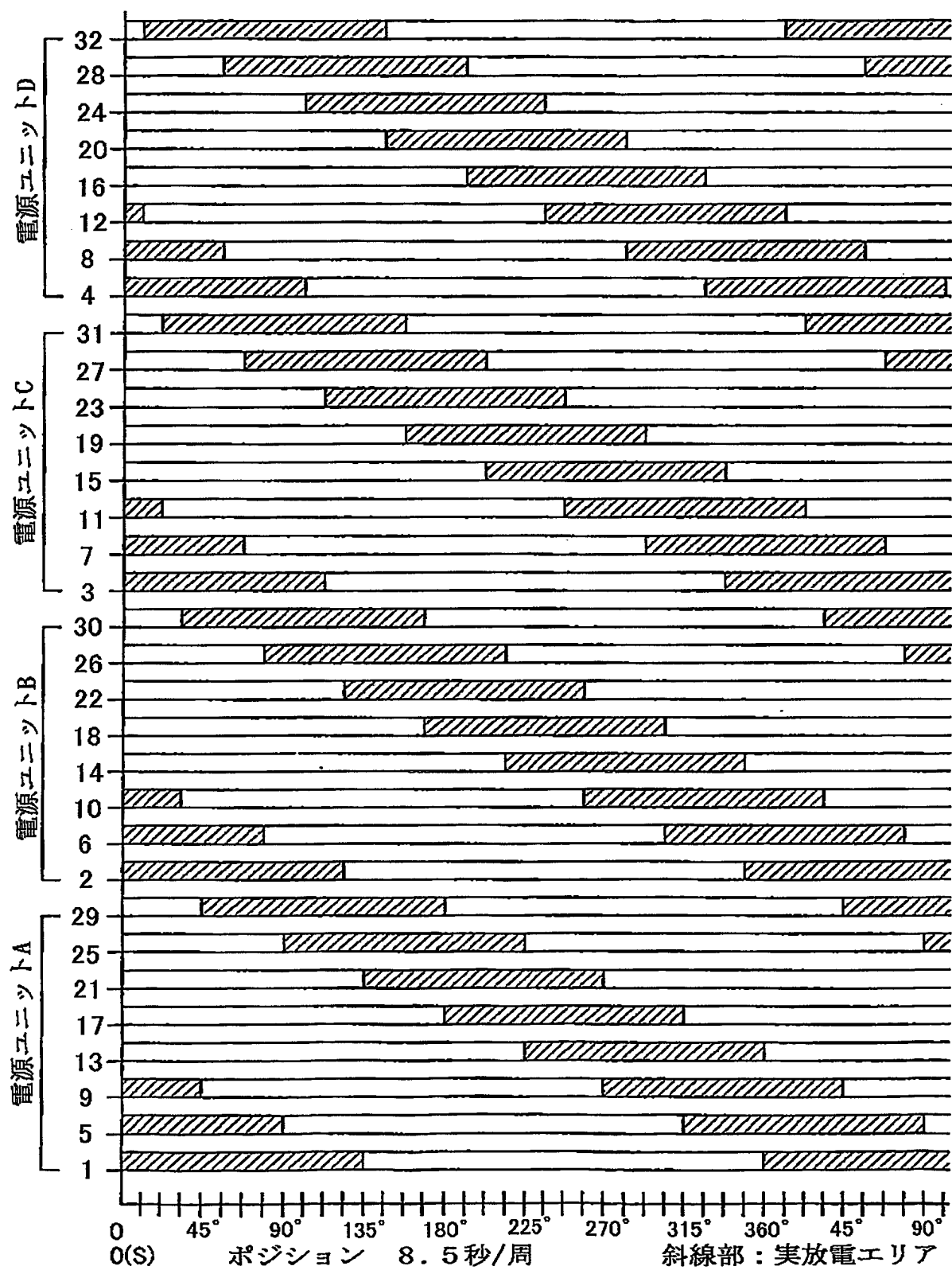


斜線部：実放電エリア

差替え用紙 (規則26)

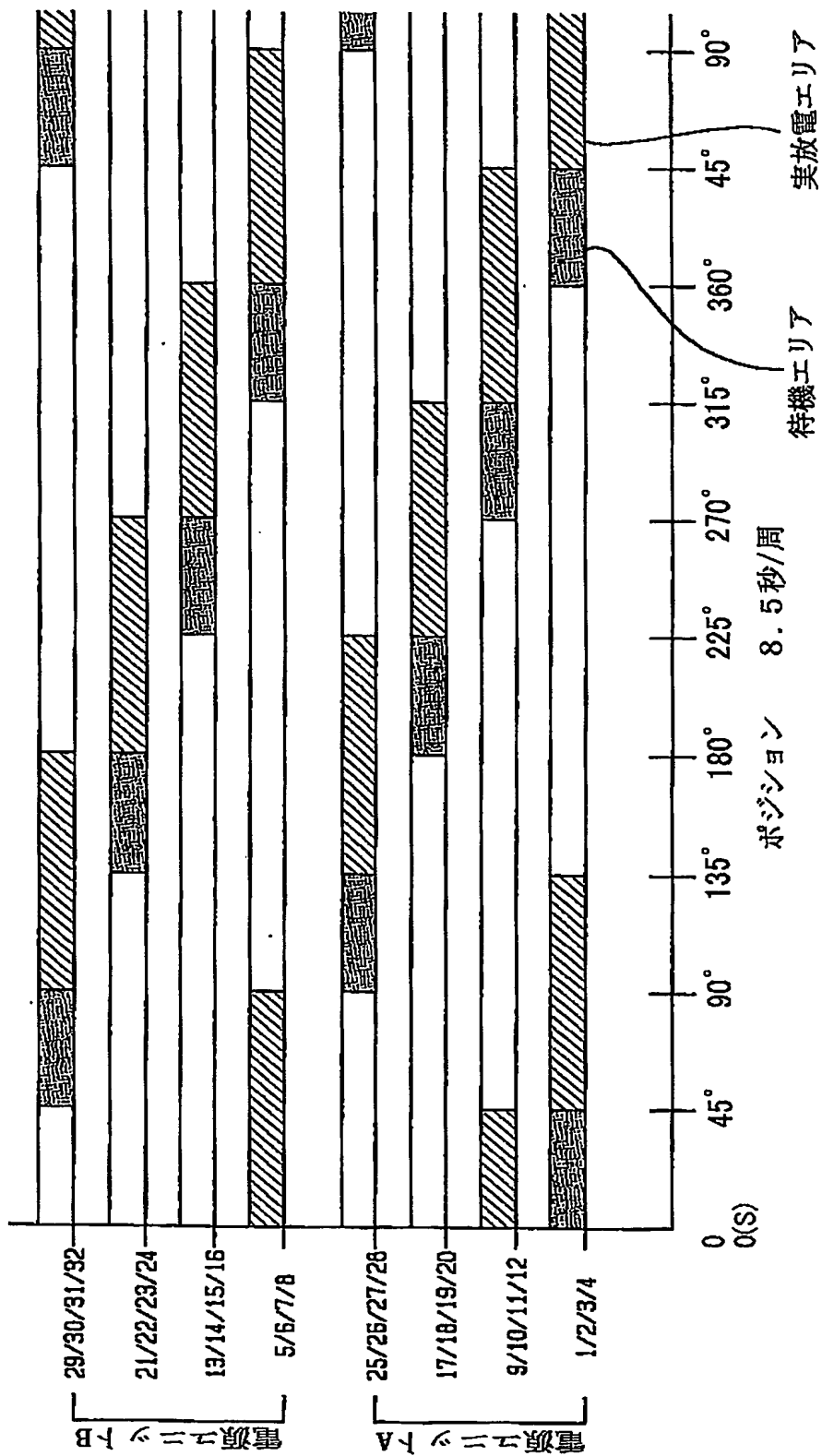
10/12

Fig.12



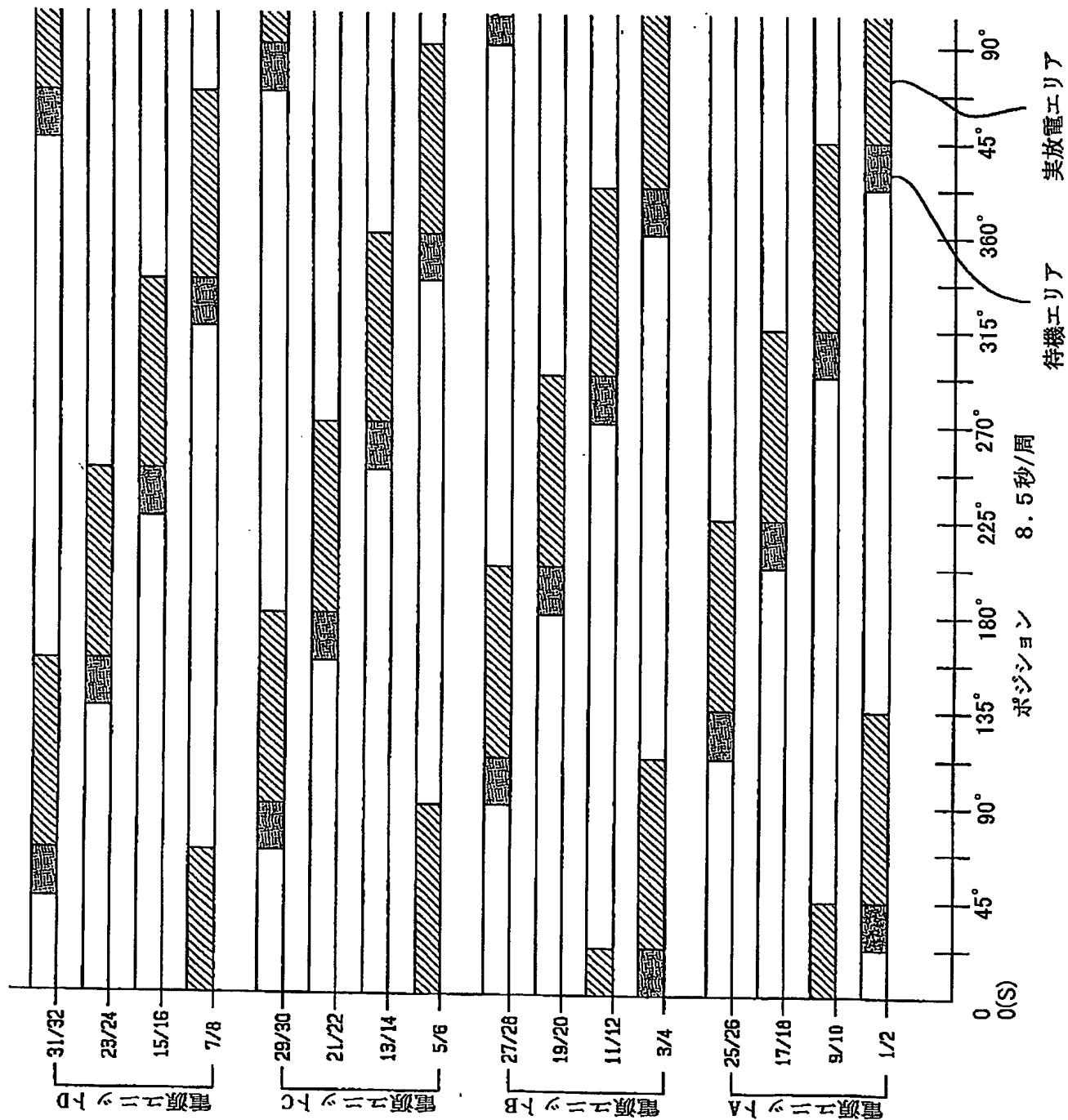
11/12

Fig.13



12/12

Fig.14



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/07797

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C23C16/26, B65D23/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C23C16/00-16/56, B65D23/00-23/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1010733 A1 (KIRIN BEER KABUSHIKI KAISHA), 21 June, 2000 (21.06.00), Full text & WO 98/37259 A1 & JP 10-258825 A & US 6294226 B1 & KR 2000075474 A & AU 200229292 A	1-10
A	JP 2001-335945 A (Mitsubishi Shoji Plastics Kabushiki Kaisha), 07 December, 2001 (07.12.01), Full text (Family: none)	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
12 August, 2003 (12.08.03)Date of mailing of the international search report
26 August, 2003 (26.08.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Publication No.

PCT/JP03/07797

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-121667 A (Mitsubishi Shoji Plastics Kabushiki Kaisha), 26 April, 2002 (26.04.02), Full text (Family: none)	1-10
E, A	JP 2003-171771 A (Nissei ASB Machine Co., Ltd.), 20 June, 2003 (20.06.03), Full text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C 2 3 C 1 6 / 2 6, B 6 5 D 2 3 / 0 2

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C 2 3 C 1 6 / 0 0 - 1 6 / 5 6, B 6 5 D 2 3 / 0 0 - 2 3 / 5 6

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1 9 2 6 - 1 9 9 6 年

日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 0 3 年

日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 3 年

日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 1010733 A1 (KIRIN BEER KABUSHIKI KAISHA) 2000.06.21 全文, & WO 98/37259 A1, & JP 10-258825 A, & US 6294226 B1, & KR 2000075474 A, & AU 200229292 A	1-10
A	JP 2001-335945 A (三菱商事プラスチック株式会社) 2001.12.07 全文, (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2002-121667 A (三菱商事プラスチック株式会社) 2002.04.26 全文, (ファミリーなし)	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 2 . 0 8 . 0 3

国際調査報告の発送日

26.08.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮澤 尚之

4 G

9 2 7 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E,A	JP 2003-171771 A (日精エー・エス・ピー機械株式会社) 2003.06.20 全文, (ファミリーなし)	1-10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.